

NOTIZEN

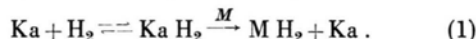
Reaktionsgeschwindigkeit und Kinetik der H₂-Aufnahme der homogenen Hydrierungskatalysatoren RhXL₃

Reaction rate and kinetic of H₂ uptake by homogeneous hydrogenation catalysts RhXL₃

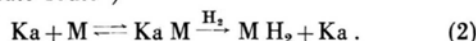
WALTER STROHMEIER und ROBERT ENDRES

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. 26 b, 362–363 [1971]; eingegangen am 1. Februar 1971)

Ein zentrales Problem bei den Untersuchungen zur homogenen katalytischen Hydrierung ist die Aufklärung des Mechanismus der Wasserstoffübertragung. Im Prinzip gibt es zwei Möglichkeiten. Der Katalysator Ka reagiert mit dem Wasserstoff nach Schema (1) unter Bildung eines Hydridkomplexes KaH₂



der dann die ungesättigte Verbindung M anlagert und den Wasserstoff überträgt. („hydride route“^{1,2}) oder der Katalysator Ka bildet mit der ungesättigten Verbindung M nach Schema (2) einen Komplex KaM, der dann den Wasserstoff aufnimmt und überträgt („unsaturate route“)

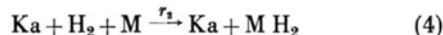


Für den Katalysator RhCl(PΦ₃)₃ wurde das Schema (1) wahrscheinlich gemacht, aber Schema (2) konnte nicht ausgeschlossen werden³.

Wenn jedoch die Reaktionsgeschwindigkeit $r_1 = \Delta H_2 / \Delta t$ der Wasserstoffaufnahme für die Hydridbildung nach Schema (3)



und r_2 für die Hydrierung der ungesättigten Verbindungen nach Schema (4) bekannt sind, kann für den Fall, daß



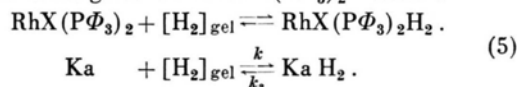
$r_1 \ll r_2$ ist, die „hydride route“ ausgeschlossen werden, während für $r_1 < r_2$ die „hydride route“ nur eine untergeordnete Rolle spielen kann.

Wir haben daher versucht die Geschwindigkeit r_1 der Wasserstoffaufnahme für die Katalysatoren RhCl(PΦ₃)₃ und RhBr(PΦ₃)₃ quantitativ zu bestimmen.

Hydrierungsgeschwindigkeit r_1 von RhX(PΦ₃)₃

In Abb. 1 ist die experimentell gemessene Wasserstoffaufnahme als Funktion der Zeit aufgetragen. Man

erkennt als wichtigste Information, daß die H₂-Aufnahme zu Beginn sehr schnell erfolgt, aber dann nach einigen Min. zum Stillstand kommt, bevor ein 100-proz. Umsatz zu RhX(PΦ₃)₂H₂ erreicht ist. Da diese Hydrierungskurven reproduzierbar sind, ist dies ein weiterer Beweis, daß der Hydridkomplex RhX(PΦ₃)₂H₂ nach (5) im Gleichgewicht mit RhX(PΦ₃)₂* steht¹.



Man erhält somit für die Reaktionsgeschwindigkeit r_1 der Bildung des Hydridkomplexes die Gl. (6). Da die Konzentration des gelösten Wasserstoffes

$$r_1 = \frac{\partial H_2}{\partial t} = \frac{\partial [\text{KaH}_2]}{\partial t} = k_1 \cdot [\text{Ka}]_t - k_2 [\text{KaH}_2]_t = k \cdot [\text{Ka}]_t \cdot [\text{H}_2]_{\text{gel}} - k_2 [\text{KaH}_2]_t \quad (6)$$

$[\text{H}_2]_{\text{gel}} = 2,76 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ konstant ist, wird $k \cdot [\text{H}_2]_{\text{gel}}$ zur Konstanten k_1 zusammengefaßt. Bezeichnet man weiterhin die Gleichgewichtskonzentrationen der Reaktanten mit $[\text{KaH}_2]_g$ und $[\text{Ka}]_g$, so erhält man die Assoziationskonstante K_{ass} nach (7) und $k_2 = k_1 / K_{\text{ass}}$

$$K_{\text{ass}} = [\text{KaH}_2]_g / [\text{Ka}]_g = k_1 / k_2 \quad (7)$$

womit Gl. (6) in (Gl. (8)) übergeht. In dieser Form ist $r_1 = \partial H_2 / \partial t = \partial [\text{KaH}_2] / \partial t = k_1 [\text{Ka}]_t - k_1 [\text{KaH}_2]_t / K_{\text{ass}}$ (8)

r_1 nur noch eine Funktion der unbekanntenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_1 , da K_{ass} aus Abb. 1 ex-

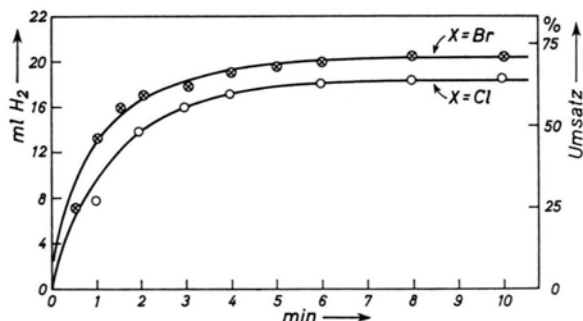


Abb. 1. H₂-Aufnahme der Katalysatoren RhCl(PΦ₃)₃ (○) und RhBr(PΦ₃)₃ (⊗) als Funktion der Zeit. $[\text{Ka}]_0 = 5 \cdot 10^{-3} \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $p_{\text{H}_2} = 725 \text{ Torr}$; Lösungsmittel: 224 ml Toluol. Die Kurven sind nach Gl. (10) mit den k_1 -Werten der Tab. 1 berechnet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. STROHMEIER, D-8700 Würzburg, Institut für Physikalische Chemie der Universität, Markstraße 9–11.

¹ J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] Ser. A 1966, 1711.

² F. H. JARDINE, J. A. OSBORN u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London] Ser. A 1967, 1574.

³ J. P. CANDLIN u. A. R. OLDHAM, Discuss. Faraday Soc. 46, 60 [1968].

* RhX(PΦ₃)₃ ist in Lösung vollständig in RhX(PΦ₃)₂ + PΦ₃ dissoziiert.

Nr.	Ka	$[KaH_2]_g$ [mMol·m ⁻¹]	$K_{ass} =$ $[KaH_2]_g/[Ka]_g$	k_1 [min ⁻¹]	k_2 [min ⁻¹]	$r_1(t=0)$ [mMol·l ⁻¹ min ⁻¹]	$r_1: [KaH_2] = 20\%$ [mMol·l ⁻¹ min ⁻¹]
1	RhCl(PΦ ₃) ₃	3,22	1,82	0,85	0,47	4,25	2,93
2	RhBr(PΦ ₃) ₃	3,48	2,29	1,35	0,59	6,75	4,81
3	RhCl(PΦ ₃) ₃ **	3,57	2,50	0,50	0,20	2,50	1,80
4	RhBr(PΦ ₃) ₃ **	3,35	2,03	1,15	0,57	5,75	4,03

Tab. 1. Die kinetischen Daten für die H₂-Aufnahme der Katalysatoren $Ka = RhX(P\Phi_3)_3$ nach $Ka + H_2 \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} KaH_2$ bei $t = 25^\circ C$; $p_{H_2} = 725$ Torr, in Toluol. $[Ka]_0 = 5$ mMol·l⁻¹; die r - und k -Werte sind auf $p_{H_2} = 760$ Torr und $0^\circ C$ reduziert.
** Bei Zugabe von freien Liganden; $[P\Phi_3] = 5$ mMol·l⁻¹.

perimentell bestimmbar ist. Die k_1 -Werte können nun für die Meßpunkte der Abb. 1 mit Gl. (9) berechnet werden, wobei $[Ka]_0$ die Einwaagekonzentration des Katalysators bedeutet. Die Mittelwerte sind in Tab. 1 zusammengestellt.

$$k_1 = \frac{K_{ass} \cdot 2,3}{t(K_{ass} + 1)} \log \frac{K_{ass} \cdot [Ka]_0}{K_{ass}[Ka]_0 - (K_{ass} + 1)[KaH_2]_t} \quad (9)$$

Sie liegen für die beiden Komplexe in der gleichen Größenordnung. Für die eingangs gestellte Frage ist nun der maximale Wert für r_1 zur Zeit $t = 0$ [$r_1(t = 0)$] von Bedeutung, da er das Maximum der H₂-Aufnahme angibt, wenn die Rückreaktion noch nicht ins Gewicht fällt. Bei einer Einwaage von $[Ka]_0 = 5$ mMol·l⁻¹ liegt er für den Cl-Komplex bei 4,25 mMol·l⁻¹·min⁻¹.

Ist jedoch der hydrierte Katalysator nur in einer Konzentration von $[KaH_2] = 1$ mMol·l⁻¹ vorhanden (20% Hydrierung, Tab. 1 letzte Spalte), so fallen die r_1 -Werte für den Cl-Komplex von 4,25 auf 2,93 und für den Br-Komplex von 6,75 auf 4,81 mMol·l⁻¹·min⁻¹ ab.

r_1 von $RhX(P\Phi_3)_3$ bei Zugabe von $P\Phi_3$

Da die Beobachtung gemacht wurde, daß Zugabe von freiem Liganden $P\Phi_3$ die Hydrierungsgeschwindigkeit r_2 ungesättigter Verbindungen herabsetzt, wurde auch untersucht, ob die H₂-Aufnahme des Katalysators $RhX(P\Phi_3)_3$ durch Zusatz von $P\Phi_3$ verlangsamt wird. Wie die Zeilen Nr. 3 und 4 der Tab. 1 zeigen, wird dieser Effekt auch bei der Hydrierung des Katalysators beobachtet.

H₂-Aufnahmen von $RhX[P(O\Phi)_3]_3$

Die zu den $RhX(P\Phi_3)_3$ analogen Phosphit-Komplexe $RhX[P(O\Phi)_3]_3$ mit X = Cl, Br, J nehmen bei $t = 25^\circ C$ und $p_{H_2} = 725$ Torr in Toluol keinen Wasserstoff auf. Vorläufige Versuche zeigten, daß sie unter diesen Bedingungen auch ungesättigte Verbindungen nicht hydrieren.

Versuchsteil

Die Methode und Apparatur zur Hydrierung wurde bereits beschrieben⁴. Die Apparatur wurde durch Blindversuche unter N₂-Gas geeicht, um die Änderung des Meniskus am Manometer bei Einschalten des Rührers festzulegen. Die in Abb. 1 angegebenen ml H₂ beziehen sich auf $t = 25^\circ C$ und $p_{H_2} = 725$ Torr, das Reaktionsvolumen war 225 ml. Umrechnung auf Normalbedingungen und Mol·l⁻¹:

$$\begin{aligned} [KaH_2]_t &= \text{ml H}_2 \cdot 10^{-3} \cdot (1000/225) \cdot (725/760 \cdot 0,082 \cdot 298) \\ &= \text{ml H}_2 \cdot 0,1735 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Der Fehler der k_1 -Werte der Tab. 1 liegt bei ± 10 Prozent. Die H₂-Aufnahmekurven (Abb. 1 —) können mit Gl. (10) berechnet werden, die man aus

$$[KaH_2]_t = [KaH_2]_g \left(1 - 10^{-\frac{k_1 \cdot [Ka]_0 \cdot t}{2,3 \cdot [KaH_2]_g}} \right) \quad (10)$$

Gl. (9) erhält, wenn man setzt:

$$k_1([Ka]_0 - [KaH_2]_g) = k_2[KaH_2]$$

und

$$[KaH_2]_g = K_{ass}[Ka]_0 / (K_{ass} + 1).$$

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

⁴ W. STROHMEIER u. TAKERU ONODA, Z. Naturforsch. **24b**, 461 [1969].